

$$P = n K T$$

$$\text{وحيث أن } n = \frac{N}{V} \text{ فإن}$$

$$PV = N K T \quad (8)$$

العلاقة (8) تحتوى على العدد N وهو مقدار صعب تعيينه، لنحاول استبداله بمقدار آخر، مثل

كتلة الغاز M . لهذا سنضطر إلى استخدام مفهوم الجرام-جزئ. حسب التعريف واحد جرام -

جزئ من المادة هو كتلة بالجرامات تساوى عدديا الوزن الجزيئى لهذه المادة. نعلم أنه إذا

أخذنا واحد جرام-جزئ من مواد مختلفة فإنها تحتوى على عدد متساوي من الجزيئات. هذا

العدد يعرف بعدد أفوجادرو لنرمز له بالرمز N_o ($N_o = 6.02 \times 10^{23}$). نفرض أن كتلة

الغاز M ويحتوى على عدد N من الجزيئات وأن الوزن الجزيئى له μ وبالتالي فإن:

$$\frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_o}$$

$$\therefore N = \frac{M}{\mu} N_o \quad (9)$$

بالتعويض في (8) نحصل على التعبير المطلوب لمعادلة حالة الغاز المثالي:

$$PV = \frac{M}{\mu} N_o K T \quad (10)$$

هذه المعادلة تحتوى على ثابتين عامين هما عدد أفوجادرو N_o وثابت بولتزمان K . وحاصل

ضربهما $N_o K$ يعطى ثابت جديد سنرمز له بالرمز R ويطلق عليه الثابت العام للغازات:

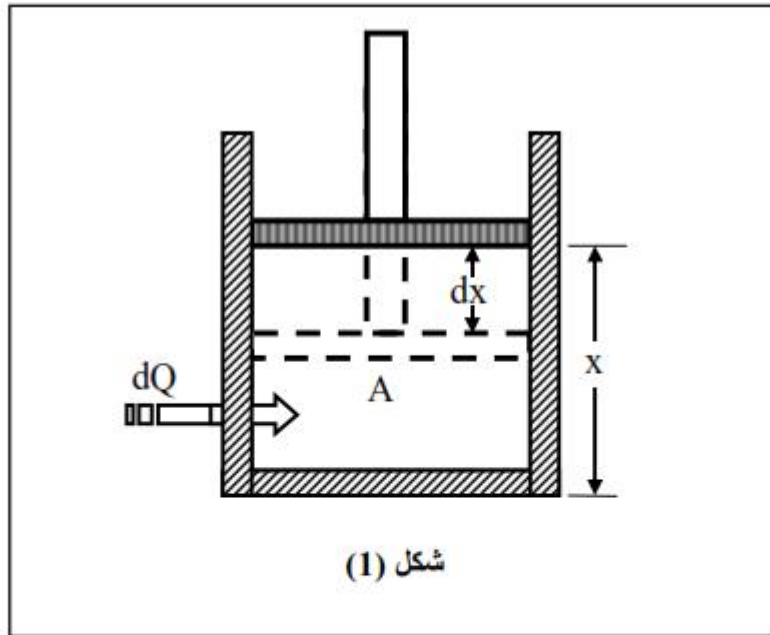
$$R = N_o K = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{deg} \quad (11)$$

ومنها فإن

$$PV = \frac{M}{\mu} R T \quad (12)$$

وإذا كانت كتلة الغاز تساوى الوزن الجزيئى له ($M = \mu$) فإن معادلة الحالة تأخذ الصورة:

$$PV = R T \quad (13)$$



عند هذا الوضع. ويكون الشغل المبذول بواسطة الغاز dW في تحريك المكبس لأعلى مسافة dx مساوياً:

$$\begin{aligned} dW &= F dx \\ &= PA dx \\ &= P dV \end{aligned} \quad (8)$$

حيث A مساحة مقطع المكبس. وفي حالة تحريك المكبس مسافة كبيرة فإن قيمة الشغل المبذول بواسطة الغاز W

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (9)$$

حيث V_1, V_2 هما الحجم الابتدائي والنهائي للغاز على الترتيب. ولإجراء هذا التكامل لابد من معرفة كيفية تغير ضغط الغاز أثناء تغير حجمه من V_1 إلى V_2 أي معرفة الضغط

$$P = f(V) \text{ كدالة في حجم الغاز}$$

القانون الأول للديناميكا الحرارية والحرارة النوعية

$$\therefore C = \frac{dQ}{dT} \quad (12)$$

واضح من البند السابق أن كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة الغاز تتوقف على ما إذا كان الغاز يبذل شغلا أم لا (يغير حجمه أم لا). فإذا أعطى الغاز كمية حرارة dQ وحافظنا على حجمه ثابت فإن الحرارة النوعية تعرف بالحرارة النوعية تحت حجم ثابت ويرمز لها بالرمز C_V :

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \quad (13)$$

وإذا أعطى الغاز كمية حرارة dQ وحافظنا على ضغطه ثابت فإن الحرارة النوعية تعرف بالحرارة النوعية تحت ضغط ثابت ويرمز لها بالرمز C_P :

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (14)$$

ولكن في حالة ثبات حجم الغاز ($V = \text{const.}$) فإن الغاز لا يبذل شغل وبالتالي فإن

$$dQ = dU + (PdV = 0) \quad (15)$$

ومنه

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \Rightarrow dU = C_V dT \quad (16)$$

وعليه يصبح القانون الأول للديناميكا الحرارية بصفة عامة في الصورة:

$$dQ = C_V dT + PdV \quad (17)$$

أي أن كمية الحرارة المعطاة للغاز تستخدم في رفع درجة حرارته بمقدار dT (تغيير طاقته الداخلية) وفي تغيير الحجم بالمقدار dV (بذل شغل).

لنحاول إيجاد العلاقة بين C_p, C_v للغاز المثالي. بما أن الطاقة الداخلية لوحد جرام جزئ من الغاز المثالي تساوي

$$U = \frac{3}{2}RT$$

فإن

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \frac{3}{2}R \quad (18)$$

بتفاضل المعادلة (17) بالنسبة لدرجة الحرارة مع الحفاظ على الضغط ثابت نجد أن

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p &= C_v \left(\frac{dT}{dT} \right)_p + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \\ C_p &= \frac{3}{2}R + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \end{aligned} \quad (19)$$

من معادلة الغاز المثالي $PV = RT$ نحصل على

$$P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = R \quad (20)$$

بالتعويض في (19)

$$C_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \quad (21)$$

وبالتالي فإن الحرارة النوعية تحت ضغط ثابت C_p أكبر من مثلثتها تحت حجم ثابت بمقدار R أي أن

$$C_p - C_v = R \quad (22)$$

لنرمز للنسبة بين C_p إلى C_v بالرمز γ حيث:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (23)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.66 \quad (25)$$

بالطبع هذه النتائج صالحة للتطبيق على الغازات أحادية الذرة فقط.

$$w = \int_{v_1}^{v_2} p. dv$$

$$w = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{V} . dv$$

$$w = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{V} = RT(\ln V_1 - \ln V_2)$$

$$w = RT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\therefore dQ = 0$$

$$\therefore C_V dT + PdV = 0 \quad (37)$$

لنتخلص من dT بالتفاضل الكلي للقانون العام:

$$\therefore PV = RT$$

$$\therefore PdV + VdP = RdT$$

$$dT = \frac{PdV + VdP}{R} \quad (38)$$

بالتعويض في العلاقة (37):

$$C_V \left[\frac{PdV + VdP}{R} \right] + PdV = 0$$

$$C_V [PdV + VdP] + R PdV = 0$$

$$R = C_P - C_V \text{ ولكن}$$

$$C_V [PdV + VdP] + (C_P - C_V) PdV = 0$$

$$\therefore C_V VdP + C_P PdV = 0 \quad (39)$$

بقسمة طرفي المعادلة السابقة على $C_V VP$ نحصل على:

$$\frac{dP}{P} + \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

$$\therefore \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\therefore \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (40)$$

بتكامل طرفي العلاقة العليا نحصل على

$$\int \frac{dP}{P} + \gamma \int \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const.}$$

$$\ln PV^\gamma = \text{const.}$$

أي أن الحجم والضغط أثناء التغير الأديباتيكي يخضعان للعلاقة

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (41)$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (44)$$

ولكن قانون التغير الأديباتيكي هو

$$PV^\gamma = \text{const}$$

والذي يمكن صياغته في الصورة

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = \text{const.}$$

حيث P_1, P_2 هما ضغط الغاز قبل وبعد التغير، P ضغط الغاز أثناء التغير:

$$\therefore P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} \quad (45)$$

بالتعويض في المعادلة (44) نحصل على:

$$\begin{aligned} W &= P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV \\ &= P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2} \\ &= P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2} \\ &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left[\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_2}^{V_1} \\ &= \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} V_1^{\gamma-1} \left[\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_2}^{V_1} \end{aligned}$$

من القانون العام $P_1 V_1 = RT_1$ وبالتالي فإن

$$W = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_1}{V} \right)^{\gamma-1} \right]_{V_2}^{V_1}$$

حيث T_1 درجة حرارة الغاز قبل التغير

$$\therefore W = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (46)$$

الحجم V في القانون المثالي $PV = RT$ هو حجم الوعاء الموضوع به الغاز. غير

يتناسب مع الحجم الذي تشغله الجزيئات ذاتها. إذن الحجم V يجب استبداله بالحجم $(V - b)$ حيث b هي ذلك الجزء من حجم الوعاء الغير مسموح للجزيئات بالحركة فيه.

$$V \Rightarrow (V - b) \quad (1)$$

واضح أن b تناسب مع حجم الجزيئات الذاتي. ويمكن إثبات أن b تعادل أربعة أمثا تصحیح ضغط الغاز

من المعروف أن ضغط الغاز يرجع إلى دفع الجزيئات لجدران الإناء الحاوي له. في حالة الغاز الحقيقي يوجد بين جزيئاته قوى جاذبة، ويقع كل جزيء قريب من الجدران تحت تأثير القوى الجزيئية التي تجذبه للداخل فتقل سرعته وبالتالي يقل ضغط الغاز.

ولذلك لتصحیح ضغط الغاز المثالي فإنه يلزم إضافة مقدار من الضغط إلى الضغط المقاس. وقد وجد فان دير فال أن المقدار المضاف يساوي a/V^2 حيث a ثابت. وبذلك تصبح معادلة الغاز الحقيقي هي

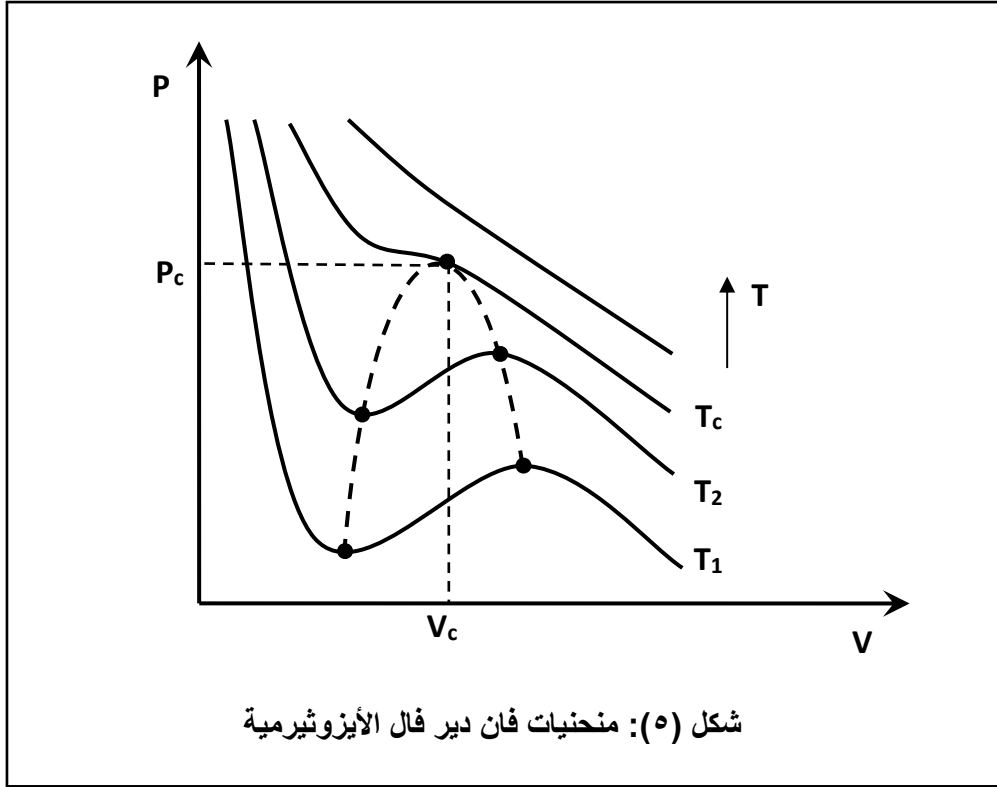
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2)$$

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}$$

هذه المعادلة تعرف بمعادلة فان دير فال أو معادلة الغاز الحقيقي. الثوابت a, b تعرف بثوابت فان دير فال وهي تتغير من غاز لآخر.

درجة الحرارة الحرجة والحالة الحرجة

ونلاحظ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما اقتربت نقطة النهاية العظمى من نقطة النهاية الصغرى، حتى نصل إلى درجة حرارة معينة T_c تنطبق عندها النقطتين ويتحولان إلى نقطة انقلاب. هذه الدرجة تعرف بالدرجة الحرجة وعندها نجد أن $V_1 = V_2 = V_3 = V_c$.



ويجب أن نأخذ في الاعتبار أن القيم الحرجة P_c , V_c , T_c قيم هامة جدا من الناحية العملية. فقد وجد أنه فوق الدرجة الحرجة T_c يستحيل إسالة الغاز مهما كانت قيمة الضغط الواقعة عليه. ولذلك يجب تحديد هذه القيم بدقة عالية وتسجيلها في جداول خاصة. ونوضح فيما يلي كيفية حساب القيم الحرجة P_c , V_c , T_c من معادلة فان دير فال والتي يمكن كتابتها على الصورة التالية:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad (7)$$

يلاحظ من شكل (٥) أن المنحنى له نهاية عظمى وأخرى صغرى حيث الميل يساوى الصفر:

$$\frac{dP}{dV} = 0 \quad (٨)$$

بتفاضل المعادلة رقم (٧) مع الأخذ في الاعتبار أن P متغير بالنسبة للحجم V نحصل على:

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$\therefore \frac{RT}{(V-b)} = \frac{2a(V-b)}{V^3} \quad (9)$$

بالتعويض من معادلة (٩) في (٧) نحصل على

$$P = \frac{2a(V-b)}{V^3} - \frac{a}{V^2}$$

$$\therefore P = \frac{a(V-2b)}{V^3} \quad (10)$$

المعادلة (١٠) تعطينا كل نقط النهاية العظمى والصغرى وهى أيضا تعطينا معادلة المنحنى الذي يمر بهذه النقط (المنحنى المنقط) ويمكن الحصول على إحداثيات النقطة الحرجة (قمة المنحنى النقطي) بتفاضل المعادلة (١٠) بالنسبة للحجم ومساواتها بالصفر

$$\frac{dP}{dV} = \frac{V^3a - 3a(V-2b)V^2}{V^6} = \frac{2a(3b-V)}{V^4}$$

عند الحجم الحرج فإن $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{V_c} = 0$ وبالتالي فإن

$$3b - V_c = 0$$

$$V_c = 3b \quad (11)$$

وهى قيمة الحجم الحرج

لحساب درجة الحرارة الحرجة T_c

بالتعويض بالحجم الحرج V_c في المعادلة (٩) نحصل على درجة الحرارة الحرجة:

$$\frac{RT}{(V-b)} = \frac{2a(V-b)}{V^3}$$

$$\frac{RT}{(3b - b)} = \frac{2a(3b - b)}{27b^3}$$

$$\frac{RT}{2b} = \frac{4ab}{27b^3}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (12)$$

لحساب الضغط الحرج P_c

بالتعويض بالحجم الحرج V_c والدرجة الحرجة T_c في معادلة فان دير فال (٧) نحصل على الضغط الحرج:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$P_c = \frac{RT_c}{(V_c - b)} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$= \frac{8a/27b}{2b} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (13)$$